

ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ITS PRODUCTION, ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER, AND IMAGE FORMING METHOD

Patent number: JP11231570
Publication date: 1999-08-27
Inventor: MATSUMURA YASUO; ISHIYAMA TAKAO;
SUMIKURA YASUO; SHOJI TAKESHI;
SATO SHUJI
Applicant: FUJI XEROX CO LTD
Classification:
- **international:** G03G9/087; G03G9/08; G03G9/10
- **european:**
Application number: JP19980029593 19980212
Priority number(s): JP19980029593 19980212

Report a data error here

Abstract of JP11231570

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method of an electrostatic charge image developing toner which has excellent performance of electrification, development, transfer, fixing and cleaning and which has high image quality and high reliability, to provide a toner and a developer produced by the method, and to provide an image forming method. **SOLUTION:** Features of the producing method of an electrostatic charge image developing toner, the electrostatic charge image developing toner, the electrostatic developer and the image forming method are as follows. The electrostatic charge image developing toner is produced by dispersing at least resin fine particles in a liquid, flocculating the fine particles in the dispersion liquid to produce flocculated particles, and heating the particles to melt and integrate. In this method, the content of toner particles having $\geq 16 \mu\text{m}$ toner volume particle size is controlled to $\leq 2 \text{ vol. \%}$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-231570

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl.*

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 8 1

9/08

9/10

9/10

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-29593

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月12日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 松村 保雄

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 石山 孝雄

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 角倉 康夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩原 亮一 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤、並びに画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた帯電、現像、転写、定着、クリーニング性能を有し、高画質高信頼性を有する静電荷像現像用トナーの製造方法及びその方法で得るトナー、現像剤、並びに画像形成方法を提供しようとするものである。

【解決手段】 少なくとも樹脂微粒子を分散させてなる分散液中で前記微粒子を凝集させて凝集粒子を形成した後、加熱して前記凝集粒子を融合する静電荷像現像用トナーの製造方法において、トナー体積粒径が $16\mu\text{m}$ 以上のトナーの含有率を2体積%以下に調整することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤及び画像形成方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂微粒子を分散させてなる分散液中で前記微粒子を凝集させて凝集粒子を形成した後、加熱して前記凝集粒子を融合する静電荷像現像用トナーの製造方法において、トナー体積粒径が $16\mu\text{m}$ 以上のトナーの含有率を2体積%以下に調整することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法で製造された静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 請求項2記載の静電荷像現像用トナーとキャリアとを含有してなる静電荷像現像剤。

【請求項4】 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担持体上の現像剤層で前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、及び前記トナー画像を転写材上に転写する工程を含む画像形成方法において、前記現像剤層を請求項3記載の静電荷像現像剤で形成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤、並びに画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法などの静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法では、帯電、露光工程を経て感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、トナー画像を転写し、定着する工程を経て可視化するものである。ここで用いる現像剤は、トナーとキャリアからなる2成分現像剤と、磁性トナー又は非磁性トナーを単独で用いる1成分現像剤とがある。

【0003】前記トナーは、通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤とともに熔融混練し、冷却した後、微粉碎し、さらに分級する混練粉碎法で製造される。これらのトナーは、必要に応じて流動性やクリーニング性を改善するために、無機や有機の微粒子をトナー粒子表面に添加して使用される。

【0004】通常の混練粉碎法で製造されるトナーの形状及びトナーの表面構造は一定せず、使用材料の粉碎性や粉碎条件により微妙に変化する。それ故、トナーの形状や表面構造を制御することは困難である。特に、粉碎性の高い材料を用いるときには、現像機中で機械的な力を受けて微粉が発生したり、トナー形状が変化することがある。

【0005】その結果、2成分現像剤ではトナーの微粉がキャリア表面に固着して現像剤の帯電劣化を加速させたり、1成分現像剤では粒度分布の拡大によりトナーを飛散させたり、トナー形状の変化による現像性の低下を来し、画質の劣化が生じやすくなる。また、ワックスな

どの離型剤を内添するトナーは、熱可塑性樹脂との組み合わせにもよるが、トナー表面に離型剤が露出しやすくなる。特に、高分子量成分で弾性が付与され、やや粉碎されにくい樹脂と、ポリエチレンのような脆いワックスとを組み合わせたトナーは、表面にポリエチレンが露出することが多い。この露出は定着工程における離型性や、感光体上に残留する未転写トナーのクリーニング性には有利に作用するが、トナー表層のポリエチレンが機械力で容易に移行するため、現像ロール、感光体、キャリア等が汚染され、信頼性を低下させるという問題がある。

【0006】また、混練粉碎法で製造されるトナーの形状は不定型であるため、流動性助剤を添加しても十分な流動性を確保することができず、また、トナー表面の流動性助剤微粒子が機械力でトナー凹部に移行するため、経時的に流動性が低下したり、流動性助剤微粒子がトナー内部に埋没し、現像性、転写性、クリーニング性を悪化する。また、クリーニング工程で回収されたトナーを再び現像機に戻して使用すると、画質をさらに低下させることになる。これら防ぐためには、流動性助剤の添加量を増加させる方法があるが、感光体上に黒点を発生させたり、流動性助剤微粒子を飛散させる原因となる。

【0007】そこで、意図的にトナー形状や表面構造を制御する方法として、乳化重合凝集法によるトナーの製造方法が提案された（特開昭63-282752号公報及び特開平6-250439号公報）。この方法は、乳化重合により樹脂分散液を作成し、他方、溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を作成し、両者を混合してトナー粒径に相当する凝集体を形成し、加熱することによって凝集体を融合させてトナーを製造する方法である。この方法では、トナー表面と内部が同じ組成となるため、表面組成を意図的に制御することは困難である。

【0008】上記の電子写真プロセスの様々な機械的ストレスの下において、トナーが安定した性能を維持するためには、トナー表面への離型剤の露出を抑制したり、表面硬度を高めたり、トナー表面の平滑性を高めたりすることが必要となる。また、離型剤はトナー表面に露出させないが、定着時に離型効果を発揮させるためにはトナー表面の近傍に存在させることが望ましい。

【0009】また、電子写真プロセスにおいてトナーの粒度分布が広いと、現像時に大粒径のトナーや小粒径のトナーが優先的に現像されてしまい、転写時にトナー像が乱れたり、クリーニング不良が発生しやすいなど、種々の問題がある。また、一成分現像法における現像ロール、帯電ロール、帯電ブレードなどの汚染も、粒度分布が広いと起こりやすく、特に微粉側の影響が問題となる場合が多い。さらに、クリーニング工程で回収したトナーを再利用するシステムにおいても粒度分布が広いと、トナーの信頼性を低下させる要因となる。

【0010】従来、粒度分布に関しては体積GSD_vや数平均GSD_pと呼ばれる指標が主に用いられてきた

が、これらでは画質や信頼性を正確に捉えることができず、適切な指標とすることができなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明では、従来のトナーにおける上記の問題点を解消し、以下の特徴を有する静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤、並びに画像形成方法を提供しようとするものである。

①優れた帯電、現像、転写、定着、クリーニング性能を確保すること。

②上記性能を安定に維持し、高画質高信頼性を確保すること。

③キャリア汚染を抑制し、2成分現像剤の長寿命化を可能にすること。

④現像ロール、帯電ロール、帯電ブレードなどの汚染を抑制し、信頼性の高い1成分現像剤を提供すること。

⑤高い転写効率を確保しトナー消費の抑制を可能にすること。

⑥クリーナーから回収されたトナーを再利用するシステム（トナーリサイクルシステム）に高い信頼性を確保すること。

⑦クリーニング機構を有しないシステム（クリーナーレスシステム）においても高画質を提供できること。

【0012】

【課題を解決するための手段】(1) 少なくとも樹脂微粒子を分散させてなる分散液中で前記微粒子を凝集させて凝集粒子を形成した後、加熱して前記凝集粒子を融合する静電荷像現像用トナーの製造方法において、トナー体積粒径が $16\mu\text{m}$ 以上のトナーの含有率を2体積%以下に調整することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

(2) 少なくとも樹脂微粒子を分散させてなる分散液中で前記微粒子を凝集させて凝集粒子を形成する第一工程、前記凝集粒子分散液にさらに微粒子分散液を添加して混合し、前記凝集粒子表面に前記微粒子を付着させる第二工程、及び前記微粒子を付着した凝集粒子を加熱して融合するトナーの製造方法において、トナー体積粒径が $16\mu\text{m}$ 以上のトナーの含有率を2体積%以下に調整することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0013】(3) トナー形状係数SF1が100～130の範囲にあることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(4) トナーの体積平均粒径(D_{50})を $7\mu\text{m}$ 以下に調整することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(5) 前記凝集粒子又は前記追加微粒子の中に離型剤粒子を含有させることを特徴とする前記(2)～(4)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0014】(6) 前記(1)～(5)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法で製造された静電荷像

現像用トナー。

(7) 前記(6)記載の静電荷像現像用トナーと、キャリアを含有してなる静電荷像現像剤。

【0015】(8) 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担持体上の現像剤層で前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、及び前記トナー画像を転写材上に転写する工程を含む画像形成方法において、前記現像剤層を前記(7)記載の静電荷像現像剤で形成することを特徴とする画像形成方法。

(9) トナー画像を前記転写材上に転写した後、前記静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像用トナーを回収するクリーニング工程と、前記クリーニング工程で回収した静電荷像現像用トナーを現像剤担持体上に戻すリサイクル工程とを含むことを特徴とする前記(8)記載の画像形成方法。

【0016】

【発明の実施の形態】乳化重合法でトナーを製造することは公知である。この方法は、イオン性界面活性剤による樹脂分散液と、反対極性のイオン性界面活性剤に分散した顔料を混合し、ヘテロ凝集を生じさせてトナー径の凝集粒子を形成し、その後、前記樹脂のガラス転移点以上に加熱して凝集体を融合させ一体化し、洗浄、乾燥してトナーを製造するものである。この方法では加熱温度条件を選択することにより、トナー形状を不定形から球形まで制御することも可能である。顔料と樹脂粒子の極性が同じでも、反対極性の界面活性剤を加えることにより、同様の凝集体を生成することもできる。

【0017】さらに、上記凝集粒子分散液を加熱して、凝集粒子を融合させる前に、別の微粒子分散液を添加混合し、もとの凝集粒子表面に前記微粒子を付着させた後、樹脂のガラス転移点以上に加熱して融合する方法を採用することにより、トナーの表面から内部に至る層構造を制御することも可能である。この方法により、トナー表面を樹脂で被覆したり、帯電制御剤で被覆したり、ワックスや顔料をトナー表面近傍に配置したりすることも可能になる。

【0018】このとき粒度分布を制御する上で重要なことは、後から添加混合する微粒子分散液の微粒子が凝集粒子表面に均一にかつ着実に付着することである。付着するはずの微粒子が遊離状態で存在したり、いったん付着したものが再び遊離すると、粒度分布は簡単に広がってしまう。

【0019】粒度分布が広がると、特に微粉は現像時に感光体に強く付着して黒点を発生させる原因となり、2成分系現像剤では、キャリア汚染を招きやすく、現像剤寿命を短くする。また、1成分系現像剤では現像ロール、帯電ロール、トリミングロール又はブレードに固着してこれを汚染し、画質を低下させる要因となる。このような問題について顕著な傾向を観測できるのは数平均粒度分布である。即ち、優れた現像性、高画質を実現す

るためには、一定範囲の体積平均粒度分布を有することは勿論、数平均粒度分布が体積平均粒度分布と大きく変わらないことが、目的とする性能を確保する上で重要である。

【0020】粒度分布の指標としては、累積粒度分布が全体の体積の16%になるときの粒径を体積D16、及び、84%になるときの粒径を体積D84といい、累積粒度分布が全体の数の16%になるときの粒径を数D16、及び、84%になるときの粒径を数D84といい、以下のような体積平均GSD_v及び数平均GSD_pを簡易的に用いることができる。

体積平均GSD_v = (体積D84/体積D16)^{0.5}

数平均GSD_p = (数D84/数D16)^{0.5}

【0021】さらに、画質、信頼性低下にかかわる大きな要因としてトナー中の粗粉比率の問題がある。上記の乳化重合法でトナーを製造する場合、通常の混練粉砕法に比較して良好なGSDを示すトナーを得ることが容易であるが、16μm以上のトナーの体積粒径が2%以下にGSD_vで調整することは困難である。また、上記の乳化重合法は攪拌不良や、反応容器、攪拌翼に付着する固着分が粗粉を発生する要因となりこれを回避することは難しい。これらの粗粉は、転写工程における感光体と転写体との間隔即ちギャップを不均一にする原因となったり、非画像部への散らばりを発生しやすくなり、画質を劣化する大きな要因となる。さらには現像時におけるトナー飛散の原因ともなるため、機内汚染による信頼性低下をも引き起こす。特に、高転写効率を実現する球形トナーにおいて、粗粉が画像近傍に大きく飛散する可能性が高く、その影響が大きい。

【0022】このような粗粉比率の改善には攪拌条件の制御が重要である。母体となる凝集粒子形成時や付着粒子添加後に分散液の粘度が上昇し、均一混合する目的で傾斜パドル型などの攪拌翼を高せん断速度で回転すると、反応容器壁や攪拌翼への付着が増加する。低せん断速度で均一な攪拌を行うためには、液深さ方向に幅の広い翼形状(平板翼)が有効である。

【0023】平板翼としては、住友重機社製マックスブレンド翼(図3参照)や新鋼バンテック社製フルゾーン翼などが有名であるが、攪拌翼として分散液の深さに対し、1/2以上の深さ方向の幅を有する平板状翼を用いるとほぼ同様の効果がえられることが判明している。この時の翼径は均一な攪拌を行うために、攪拌容器内径の1/3以上にすることが望ましい。

【0024】さらには、粒子形成後に10μm開口のフィルターバッグなどを使ってろ過することにより、粗粉を除去することも有効であり、必要に応じて多段または繰り返し処理を行うことも有効である。粗粉比率の画質への影響は、トナーの平均粒径が小径であったり、トナー形状が球形に近いほど大きくなり、特にトナー体積平均粒径(D50)が7μm以下の場合及びトナー形状係数

SF1が100~130の範囲にある場合、粗粉比率を低減させることに重要な意義がある。

【0025】SF1は次のように定義される。

$SF1 = (ML^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100$

ここで、MLはトナー粒子の絶対最大長、Aはトナー粒子の投影面積を意味する。これらは主に顕微鏡画像又は走査電子顕微鏡画像を画像解析装置を用いて解析することによって数値化される。SF1は100未満の数値をとることはないが、130を超えると粒子が不定形となり、転写不良、帯電不良、画質の低下などを生じやすくなる。

【0026】通常、この凝集融合プロセスは一括して混合し、凝集するため均一な混合状態で凝集体を融合することができ、トナー組成は表面から内部まで均一になる。上記の方法で離型剤を含有させる場合は、融合後の表面にも離型剤が存在することになり、フィルミングの発生や流動性付与のための外添剤がトナー内部に埋没するなどの現象が起こりやすくなる。

【0027】そこで、凝集工程において、初期の各種性のイオン性界面活性剤の量のバランスを予めずらしておき、ガラス転移点以下で第1段階の母体凝集を形成し安定化させた後、第2段階でバランスのずれを補填するような極性、量の界面活性剤で処理された微粒子分散液を添加し、さらに必要に応じて母体粒子又は追加微粒子に含まれる樹脂のガラス転移点以下でわずかに加熱して安定化させた後、ガラス転移点以上に加熱することにより、第2段階で加えた粒子を母体凝集粒子の表面に付着させたまま融合することを可能である。しかも、これらの凝集操作は段階的に複数回繰り返して実施することも可能であり、その結果、トナー粒子の表面から内部にかけて段階的に組成、物性を変化させることができ、トナー構造の制御が極めて容易となる。

【0028】例えば、多色トナーを用いるカラートナーの場合では、第1段階で母体凝集粒子を樹脂微粒子と顔料微粒子で作成した後、別の樹脂微粒子分散液を追加してトナー表面に樹脂層のみを形成することにより、顔料微粒子による帯電挙動への影響を最小限に止めることができる。その結果、顔料の種類による帯電特性の差を抑制することができる。また、第2段階で添加する樹脂のガラス転移点を高めに設定すればカプセル状にトナーを被覆することができ、熱保存性と定着性を両立させることができる。

【0029】また、第2段階で無機微粒子の分散液を使うと、凝集粒子の融合により、無機微粒子によりカプセル化された構造を作ることにも可能である。このようなトナー粒子は感光体等へのフィルミングを回避することができる。トナーの粉体流動性を向上させることができる。

【0030】第2段階でワックスなどの離型剤微粒子分散液を加え、さらに第3段階で硬度の高い樹脂や無機微粒子の分散液を用いて最表面にシェルを形成すれば、ト

ナー表面へのワックスの露出を抑制することができ、かつ、定着時には有効にワックスが離型剤として働くようにすることも可能である。

【0031】また、母体凝集粒子に離型剤微粒子を含有させたのち、第2段階で最表面にシェルを形成してワックスの露出を防止してもよい。ワックスの露出が防止されると感光体等へのフィルミングが抑制され、トナーの粉体流動性を向上させることができる。

【0032】このように、段階的に凝集粒子表面に微粒子を段階的に付着し、加熱融合する方法においては、粒度分布の維持性や平均粒径の凝集粒子粒からの変動を抑制することができると共に、凝集粒子の安定性を高めるための、界面活性剤、塩基又は酸などの安定剤の添加を不要にし、又は、それらの添加量を最少限度に抑制することができる。

【0033】分散微粒子の分散径は、母体凝集に用いる場合も、追加微粒子として用いる場合も $1\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。 $1\mu\text{m}$ を超えると最終的に生成するトナーの粒度分布が広がったり、遊離の微粒子が発生し、トナーの性能低下や信頼性低下の原因となる。

【0034】追加する微粒子分散液の量は、含まれる微粒子の体積分率に依存し、追加微粒子の量は最終的に生成する凝集粒子の50%以内（体積換算）に調整することが望ましい。50%を超えると、母体粒子に凝集せず新たな凝集粒子を生成するため、組成の分布や粒径の分布が著しく広くなり、所望の性能が得られなくなる。

【0035】また、微粒子分散液の追加を分割して段階的に行ったり、徐々に連続的に行うことは、新たな微小な凝集粒子の発生を抑制し、粒度分布をシャープにするのに有効である。さらに、微粒子分散液を追加するとき、母体凝集粒子及び追加粒子の樹脂のガラス転移温度以下の温度、好ましくはガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度の範囲で加熱することにより、遊離微粒子の発生を抑制することができる。

【0036】本発明のトナーに用いる熱可塑性結着樹脂は、ステレン、バラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のステレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのポリオレフィン類などの単量体などの重合体又はこれらを2種以上組み合わせた共重合体、又はこれらの混合物、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロ

ース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、又はこれらと前記ビニル系樹脂との混合物、これらの共存下でビニル系単量体を重合して得られるグラフト重合体等を挙げることができる。

【0037】ビニル系単量体を用いるときには、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合を実施して樹脂粒子分散液を作製することができ、その他の樹脂を用いるときには、油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に樹脂を溶解し、水中にイオン性界面活性剤や高分子電解質を共存させてホモジナイザーなどの分散機により水中に微粒子を分散させ、その後加熱または減圧して溶剤を蒸散することにより、所望の樹脂分散液を作成することができる。

【0038】上記の熱可塑性結着樹脂は解離性ビニル系単量体を配合することにより、乳化重合などで得た微粒子を安定に作製することができる。解離性ビニル系単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、エチレンイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなど高分子酸、高分子塩基の原料となる単量体のいずれも使用可能であるが、重合体形成反応の容易性などから高分子酸が好適であり、さらには、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシル基を有する解離性ビニル系単量体が重合度制御、ガラス転移点の制御のために特に有効である。

【0039】離型剤の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコーン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；エステルワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス；ミツロウのような動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロボシュワックス等のような鉱物、石油系ワックス、及びそれらの変性物を使用することができる。

【0040】これらのワックス類は、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散させ、融点以上に加熱するとともに強い剪断を付与できるホモジナイザーや圧力吐出型分散機で微粒子化し、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の分散液を作製することができる。

【0041】着色剤としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチャングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デイボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダ

ミンブルー、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどの種々の顔料、又は、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料を1種又は2種以上混合して使用することができる。

【0042】内添剤としては、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、それらの合金、又はそれら金属を含む化合物などの磁性体を使用することができる。帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロムなどの錯体からなる染料や、トリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することができるが、凝集や融合一体化時の安定性に影響するイオン強度の制御及び廃水汚染の減少のために、水に溶解しにくい帯電制御剤が好適である。

【0043】湿式添加する無機微粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど、通常トナー表面の外添剤として使用される全てのものを、イオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散して湿式添加することができる。なお、通常のトナーと同様に、乾燥後、シ

リカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機粒子やビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子を乾燥状態でせん断を付与してトナー表面に添加して流動性助剤やクリーニング助剤として用いることもできる。

【0044】乳化重合、シード重合、顔料分散、樹脂粒子、離型剤分散、凝集、又はその安定化などに用いる界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン性界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤、またポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的である。分散手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなど、一般的な分散機を使用できる。

【0045】また、樹脂と顔料からなる複合体を用いる場合、樹脂と顔料を溶剤中に溶解分散した後、上記の適当な分散剤と共に水中に分散した後、加熱、減圧により溶剤を除去して得る方法や、乳化重合やシード重合により作成されたラテックス表面に機械的せん断、又は電気的に吸着、固定化して作成する方法などを採用することができる。これらの方法は、追加粒子としての顔料の遊離を抑制し、帯電性の顔料依存性を改善するのに有効である。

【0046】

【実施例】

【実施例1】

樹脂微粒子分散液1の作製

スチレン	360 g
nブチルアクリレート	40 g
アクリル酸	8 g
ドデカンチオール	16 g
4臭化炭素	4 g

予め、上記成分を混合溶解して樹脂溶液を調製し、他方、フラスコ中で非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール400）6 g、及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンR：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）9 gをイオン交換水500 gに溶解し、次いで、上記の樹脂溶液を分散させて乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら過硫酸アンモニウム4

樹脂微粒子分散液2の作製

スチレン	280 g
nブチルアクリレート	120 g
アクリル酸	8 g

予め、上記成分を混合溶解して樹脂溶液を調製し、他方、フラスコ中で非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール400）6 g、及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンR：ドデシルベンゼン

gを溶解したイオン交換水100 gを投入し、窒素置換を行った。その後、フラスコを攪拌しながらオイルバスで内容物を70℃になるまで加熱し、6時間そのまま乳化重合を継続し、分散樹脂微粒子の平均粒径が155 nm、ガラス転移点が57℃、Mwが16500のアニオン性の樹脂微粒子分散液1を得た。

【0047】

スルホン酸ナトリウム）13 gをイオン交換水500 gに溶解し、次いで、上記樹脂溶液を分散させて乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら過硫酸アンモニウム2 gを溶解したイオン交換水100 gを投入し、窒素置換

を行った。その後、フラスコを攪拌しながらオイルバスで内容物が70℃になるまで加熱し、6時間そのまま乳化重合を継続し、分散樹脂微粒子の平均粒径が100nm

m、ガラス転移点が52℃、Mwが780000のアニオン性の樹脂微粒子分散液2を得た。

【0048】

顔料分散液1の作製

カーボンブラック（キャボット社製、モーガルL：平均粒径24nm）

50g

アニオン性界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

6g

（第一工業製薬社製、ネオゲンR）

イオン交換水

200g

上記成分を混合溶解し、超音波分散機で20分間分散させて、カーボンブラック分散液を得た。分散したカーボ

ンブラックの平均粒径は155nmであった。

【0049】

離型剤分散液1の作製

パラフィンワックス

50g

（日本精蝋社製、HNPO190：融点85℃）

カチオン性界面活性剤

7.5g

（花王社製、サニゾールB50）

イオン交換水

200g

上記成分を95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理してワックス

分散液を得た。前記分散ワックスの平均粒径は250nmであった。

【0050】

凝集粒子の作製

樹脂微粒子分散液1

120g

樹脂微粒子分散液2

80g

顔料分散液1

30g

離型剤分散液1

40g

カチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾールB50）

1.5g

イオン交換水

600g

上記成分を内径160mm、深さ180mmの丸底ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックスT50）を用いて混合分散させた後、液深さを測定すると気泡を含んだ状態で120mmであった。前記フラスコを加熱用オイルバスに浸漬し、翼径が85mm、深さ方向の幅が65mmのステンレス製単一平板攪拌翼（図1参照）を用いて前記分散液を攪拌しながら48℃まで加熱した。48℃で30分間保持した。そのときの分散液を光学顕微鏡で観察すると体積平均粒径（D50）約5.4μmの凝集粒子が確認された。

【0051】この分散液に樹脂微粒子分散液1を緩やかに60g追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を50℃まで上げて1時間保持した。そのときの分散液を光学顕微鏡で観察すると体積平均粒径（D50）約5.9μmの凝集粒子が確認された。

【0052】次いで、この分散液に、アニオン性界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（第一工業製薬社製、ネオゲンR）5gを追加して97℃まで加熱し、7時間そのまま保持して凝集粒子を融合した。その後、冷却し、ろ過し、イオン交換水で充分洗浄した後、400メッシュの篩でろ過を行った。コールターカウンターで融合粒子の体積平均粒径（D50）を測定したところ6.0μmであった。また、画像解析装置による形状

係数SF1は127であった。体積粒度分布の指標である体積GSDvは1.23であり、16μm以上の粗粉量は1.7%であった。前記融合粒子をイオン交換水で洗浄した後真空乾燥機で乾燥してトナーAを得た。

【0053】そして、ポリメチルメタクリレート（総研化学製）を1%被覆した体積平均粒径（D50）50μmのフェライトキャリアに対し、トナー濃度5重量%となるようガラス瓶に秤量し、ボールミル台上で5分間混合して現像剤を得た。この現像剤を東芝製ブローオフ帯電量測定機を用いて帯電量を測定したところ、トナーAは25μC/gと十分な帯電量を示した。また、電子顕微鏡でトナーA（乾燥後のトナー）の表面状態を観察すると、表面へのワックス状物質の露出はわずかであり、遊離しているものは認められなかった。

【0054】次いで、富士ゼロックス社製デジタル複写機Abi1302αを改造した堅牢性試験機でウェス擦擦により定着評価を行ったところ、125℃のヒートロール温度で十分な定着性を示し、210℃までオフセットは発生しなかった。また、同じ評価機で画質を評価したところ、ルーペによる観察で細線の乱れが僅かに認められたが、肉眼では問題のない範囲であった。キャリアと混合し、富士ゼロックス社製V500改造機で50000枚の連続走行試験を行ったが、安定した画質を示

し、トナー消費量も少なかった。

【0055】【比較例1】実施例1と同様の処方で同じ丸底ステンレス製フラスコ中で凝集粒子を作製した。液深さを測定すると気泡を含んだ状態で実施例1と同じく120mmであった。前記フラスコを加熱用オイルバスに浸漬し、翼径が80mm、深さ方向の幅が20mmの4枚傾斜パドル翼を用いて前記分散液を攪拌しながら48℃まで加熱し、さらに、50℃で30分間保持した。そのときの分散液を光学顕微鏡で観察すると体積平均粒径(D50)約6.2μmの凝集粒子が確認された。

【0056】この分散液に樹脂分散液1を緩やかに60g追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1時間保持した。そのときの分散液を光学顕微鏡で観察すると体積平均粒径(D50)約6.7μmの凝集粒子が確認された。

【0057】次いで、この分散液に、アニオン性界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(第一工業製薬社製、ネオゲンR)5gを追加して98℃まで加熱し、7時間そのまま保持して凝集粒子を融合した。その後、冷却・ろ過し、イオン交換水で充分洗浄した後、篩分操作を省略してコールターカウンターで融合粒子の体積平均粒径(D50)を測定したところ6.8μmであった。また、画像解析装置による形状係数SF1は127であった。体積粒度分布の指標である体積GSDvは

【実施例2】

樹脂微粒子分散液3の作製

スチレン	340g
nブチルアクリレート	60g
アクリル酸	16g
ドデカンチオール	12g
4臭化炭素	4g

予め、上記成分を混合溶解して溶液を調整し、他方、フラスコ中で非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニポール400)6g、及びアニオン性界面活性剤(花王社製、エマル0:ラウリル硫酸ナトリウム)5.5gをイオン交換水500gに溶解した溶液に上記の混合溶液を分散させて乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム4gを溶解したイオン交換水50gを投入し、窒素置換を行った。その後、フラスコ

顔料分散液2の作製

銅フタロシアニン顔料(BASF社製)	100g
アニオン性界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (第一工業製薬社製、ネオゲンR)	15g
イオン交換水	200g

上記成分を混合溶解し、ローター・ステータータイプのホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタックス)で10分間分散し、さらに、超音波分散機で20分間分散

凝集粒子の作製

樹脂微粒子分散液3	160g
樹脂微粒子分散液2	40g

1.25であり、16μm以上の粗粉量は2.4%であった。前記融合粒子の一部をイオン交換水で洗浄した後、真空乾燥機で乾燥してトナーBを得た。

【0058】前記融合粒子の残部を10μmフィルターバッグで2回ろ過し、粒度分布を測定したところ、GSDv値に変化はなく、16μmオーバーの粗粉量は、1.4%に減少した。この融合粒子をイオン交換水で洗浄した後、真空乾燥機で乾燥してトナーCを得た。

【0059】そして、ポリメチルメタクリレート(総研化学製)を1%被覆した体積平均粒径(D50)50μmのフェライトキャリアに対し、トナー濃度5重量%となるようガラス瓶に秤量し、ボールミル台上で5分間混合して現像剤を得た。この現像剤を東芝製ブローオフ帯電量測定機を用いて帯電量を測定したところ、トナーBは20μC/g、トナーCは21μC/gとほとんど同じ帯電量を示した。画像解析装置を用いて形状係数SF1を測定したところ、トナーBは124、トナーCは123であった。富士ゼロックス社製デジタル複写機Abi1302αを改造機で画質を評価したところ、トナーBは細線の乱れがかなり認められ、許容範囲を超えていたが、トナーCは細線の乱れがほんのわずかであり、問題とならなかった。

【0060】

を攪拌しながらオイルバスで内容物が70℃になるまで加熱し、6時間そのまま乳化重合を継続してアニオン性の樹脂微粒子分散液を得た。なお、以上の操作は必要以上の光が系に照射されないように注意して実施した。分散樹脂微粒子は平均粒径が170nm、ガラス転移点は59℃、Mwは19000であった。

【0061】

してシアン顔料分散液を得た。分散したシアン顔料の平均粒径は170nmであった。

【0062】

顔料分散液 2	30 g
離型剤分散液 1	30 g
カチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾール B 50）	2.5 g
イオン交換水	800 g

上記成分を内径 160mm、深さ 180mm の加圧可能な丸底ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（IKA 社製、ウルトラタックス T 50）を用いて混合分散した後、液深さを測定すると気泡を含んだ状態で 140mm であった。前記フラスコを加熱用オイルバスに浸漬し、図 2 記載のフルゾーン型攪拌翼（上翼の翼径 60mm、上翼の深さ方向の幅 80mm、下翼の翼径 80mm、上翼の深さ方向の幅 40mm）を用いて前記分散液を攪拌しながら 48℃ まで加熱し、50℃ で 30 分間保持した。そのときの分散液を光学顕微鏡で観察すると、体積平均粒径（D₅₀）約 4.8 μm の凝集粒子が確認された。

【0063】この分散液に樹脂微粒子分散液 3 を緩やかに 50g 追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を 52℃ まで上げて 1 時間保持した。そのときの分散液を光学顕微鏡で観察すると体積平均粒径（D₅₀）約 5.4 μm の凝集粒子が確認された。

【0064】次いで、この分散液に、アニオン性界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（第一工業製薬社製、ネオゲン R）5g を追加して 104℃ まで加熱し、3 時間そのまま保持して凝集粒子を融合した。その後、冷却し、ろ過し、イオン交換水で充分洗浄した後、5 μm のフィルターバッグでろ過を行った。コールターカウンターで融合粒子の体積平均粒径（D₅₀）を測定したところ、5.5 μm であった。また、画像解析装置による形状係数 S F 1 は 105 であった。体積粒度分布の指標である体積 G S D v は 1.21 であり、数 G S

D p は 1.25 であり、かつ、16 μm 以上の粗粉量は 0.2% と僅かであった。前記融合粒子をイオン交換水で洗浄した後、真空乾燥機で乾燥してトナー D を得た。電子顕微鏡でトナー D の表面状態を観察すると、表面へのワックス状物の露出はわずかであり、遊離しているものは認められなかった。そして、実施例 1 と同じキャリアを用いて現像剤を調整してトナーの帯電量を測定したところ 25 μC/g であった。

【0065】実施例 1 の現像剤において、トナー A の代わりにトナー D を用いて現像剤を調製し、富士ゼロックス社製デジタル複写機 A b l e 1302 α をトナーリサイクルタイプに改造した複写機に上記の現像剤を適用して 10 万枚連続して画質試験を行ったところ、いずれも鮮明で安定したシアン色を有する画像を得ることができた。

【0066】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、汚染を起こしにくく、高画質高信頼性を有し、かつ、トナーリサイクルシステムで再利用にも耐える静電荷現像用トナーを提供できるようになった。

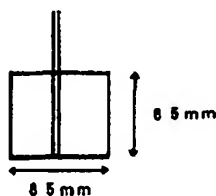
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で用いた単一平板攪拌翼の説明図である。

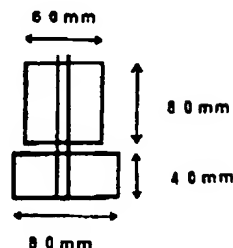
【図 2】実施例 2 で用いたフルゾーン型攪拌翼の説明図である。

【図 3】マックスブレンド型攪拌翼の説明図である。

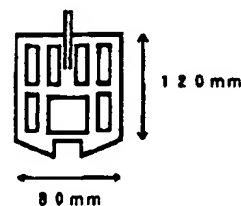
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 庄子 毅

神奈川県南足柄市竹松 1600 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 佐藤 修二

神奈川県南足柄市竹松 1600 番地 富士ゼロックス株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.